

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-259360

(43)Date of publication of application : 17.10.1989

(51)Int.Cl.

G03C 7/26

G03C 1/84

G03C 7/20

(21)Application number : 63-086269

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 09.04.1988

(72)Inventor : HIRABAYASHI SHIGETO
MASUKAWA TOYOAKI
YOSHIZAWA TOMOMI
KIDA SHUJI
ISHIGE OSAMU

(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL WITH EXCELLENT COLOR-REPRODUCIBILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the color-reproducibility and the sharpness of a sensitive material, and to lessen the tendency for generating a fog by incorporating a compd. capable of being scavenged the oxidant of a developing main agent and a dyestuff capable of preventing irradiation in the sensitive material.

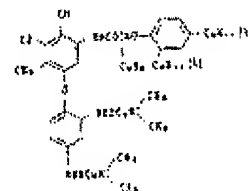
CONSTITUTION: The compd. (or its precursor) shown by formula I and capable of being scavenged the oxidant by allowing it to react with the oxidant of the developing main agent and the dyestuff capable of preventing the irradiation shown by formula III are incorporated in the sensitive material. In the formula, Coup is a coupler residual group, Time is a timing group, Sc is a scavenger of the oxidant of the

developing main agent, (I) is 0 or 1. The DSR compd. shown by the formula is composed of a compd. capable of being scavenged the oxidant by allowing it to react with the oxidant of the developing main agent or a compd. capable of being released its precursor, and is exemplified by a compd. shown by formula II, etc. And, in formula III, R and R' are each cyano or carboxyl group, etc., Z and Z' are each hydrogen atom or Na, etc., (m) and (n) are each 1 or 2. And, the developing main agent is exemplified by aminophenol type

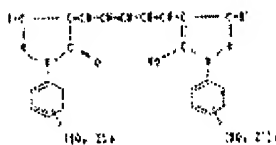
(I)

Coup — Time — Sc

(II)



(III)



derivatives or p-phenylene diamine type derivatives.

⑫ 公開特許公報(A) 平1-259360

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)10月17日

G 03 C 7/26
1/84
7/20

Z-6906-2H

7102-2H

6906-2H 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全19頁)

⑭ 発明の名称 色再現性の優れたハロゲン化銀写真感光材料

⑮ 特 願 昭63-86269

⑯ 出 願 昭63(1988)4月9日

⑰ 発 明 者 平 林 茂 人 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑱ 発 明 者 増 川 豊 明 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑲ 発 明 者 吉 沢 友 海 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑳ 発 明 者 木 田 修 二 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ㉑ 発 明 者 石 毛 修 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ㉒ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 ㉓ 代 理 人 弁理士 岩間 芳雄

明 細 書

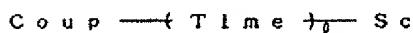
1. 発明の名称

色再現性の優れたハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、下記一般式〔I〕で表される現像主薬の酸化生成物と反応して該酸化物をスカベンジし得る化合物、あるいはその前駆体を放出し得る化合物の少なくとも1つを含有し、さらに、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に下記一般式〔II〕で表されるイラジエーション防止染料を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

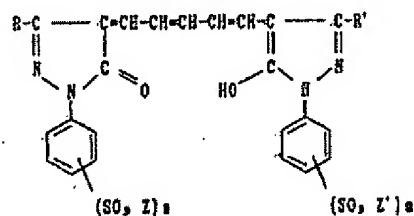
一般式〔I〕



(式中、Coupは、発色現像主薬酸化体との

反応により(Time) - Scを放出し得るカップラー残基を表し、Timeは、Time - ScがCoupから放出された後、Scを放出することができるタイミング基を表し、ScはCoup又はTime - Scから放出された後、発色現像主薬酸化体を酸化還元反応またはカップリング反応によりスカベンジし得る発色現像主薬酸化体のスカベンジャーを表し、*l*は0又は1を表す。)

一般式〔II〕



(式中、R及びR'は同じであっても異なってもよく、それぞれシアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基を表し、Z及びZ'は同じであっても異なっ

ていてもよく、それぞれ水素原子、ナトリウム、カリウム、リチウムを表し、 n 及び m は同じであっても異なっているともよく、それぞれ1又は2を表す。)

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、更に詳しくは色再現性が良好であって、かつカブリが少なく、かつ鮮鋭性の高いハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

〔発明の背景〕

よく知られているように、通例のハロゲン化銀カラー写真法においては、色素形成カブラーを内蔵するハロゲン化銀写真感光材料をバラフェニレンジアミン系発色現像主薬などを用いて現像することにより、酸化された現像主薬と該色素形成カブラーをカップリングさせ、色素を形成して色画像を得ている。

カラー画像を得るプロセスのうち、減色法による現在のプロセスにおいては、カラーネガとよば

れる撮影用感光材料に撮影、記録した後に上記の発色現像法を用いて現像を行うことによりネガ像を一たん得、そののちこれをプリンターによってカラーペーパー上にプリントするという手順をとるのが一般的である。

カラーネガ感光材料においては、例えば通常、400~500nm、500~600nm、600~700nmの各波長域に分光増感された3種のハロゲン化銀乳剤層中に、それぞれイエローカブラー、マゼンタカブラー、シアンカブラーを含有させる多層構成がとられている。すなわち青に感光した部分ではイエロー色素が、緑に感光した部分ではマゼンタ色素が、また赤に感光した部分ではシアン色素がそれぞれ形成されて、いわゆるネガ像が形成される。

このようなネガ像を得た後に、やはりイエローカブラーを含有する青感光層、マゼンタカブラーを含有する緑感光層、そしてシアンカブラーを含有する赤感光層から成るカラーペーパー上にプリントして、カラー画像を得るのが一般的である。

しかしながらカラー写真に用いられる色素は、

減色法において理想的とされるブロック型色素、つまり特定の波長域にのみ光吸収を有するものと異なり、スペクトルの他の領域にかなりの不整吸収を持ち、従って吸収してほしくない光に対して一部光を吸収するために、このままでは十分な色再現ができない。このため、例えばカラーネガフィルムにおいてはこの不整吸収を補正するためにカラードカブラーを用いたマスキングなどが行われ、これにより良好な色再現性の実現を図っている。

またさらに減色法三原色の原理と人間の眼の性質に基づき負の分光感度補正を行ったり、純色を強調したりするためにインターイメージ効果を使ったりしている。

このようにカラーネガ感光材料においては、種々の色補正手段が用いられているが、上記の如く種々補正して記録したオリジナルの信号も、カラーペーパーにプリントする時、従来のカラーペーパー自身には色補正機能が全く備わっていないために、結局システム全部の色再現性がここで劣化

してしまうという問題点が残る。

また、カラー複写機やその他の分野において用いられているダイレクトポジ感光材料も、それ自身を使用者が観るための直接観察用の感光材料であるので、カラーネガ感光材料等で使われているカラードカブラー等によるマスキング技術が使えないため、十分な色再現性を有しているとはいえず改良が望まれている。

また、当業界においては、高画質のハロゲン化銀カラー写真感光材料が望まれており、特にカラーネガ用ハロゲン化銀写真感光材料により撮影を行い、カラー印画紙用ハロゲン化銀写真感光材料にプリントして最終画像を得る、いわゆるカラーネガ・ポジシステムにおいては、カラーネガ用ハロゲン化銀写真感光材料に対してカラー印画紙用ハロゲン化銀写真感光材料の画質、特に画像鮮鋭性が低いことが問題となっている。その改良技術としては、英国特許第584,609号、同1,277,429号、特開昭48-85130号、同48-99620号、同49-114420号、同49-129537号、同52-108115号、

同59-25845号、米国特許第2,274,782号、同2,533,472号、同2,950,879号、同3,125,448号、同3,148,187号、同3,177,078号、同3,247,127号、同3,540,887号、同3,575,704号、同3,653,905号、同3,718,472号、同4,071,312号、同4,070,352号等に記載されているような水溶性染料を写真要素中に含有させる技術、およびコロイド銀からなるハレーション防止層を反射支持体の乳剤層側もしくは乳剤層の反対側に設ける技術などが知られている。

〔発明の目的〕

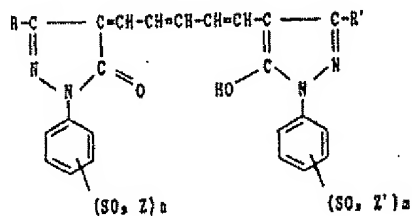
本発明は、上記に鑑みてなされたもので、本発明の目的は、色再現性が良好であって、かつカブリが少なく、かつ鮮鋭性の高いハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明の、上記目的は、

支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、下記

一般式〔Ⅱ〕



(式中、R及びR'は同じであっても異なってもよく、それぞれシアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基を表し、Z及びZ'は同じであっても異なってもよく、それぞれ水素原子、ナトリウム、カリウム、リチウムを表し、n及びmは同じであっても異なってもよく、それぞれ1又は2を表す。)

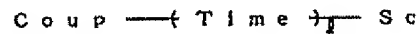
によって達成された。

以下本発明について詳述する。

まず、本発明において用いる現像主薬の酸化生成物と反応して該酸化生成物をスカベンジし得る化合物、あるいはその前駆体を放出し得る化合物

一般式〔Ⅰ〕で表される現像主薬の酸化生成物と反応して該酸化物をスカベンジし得る化合物、あるいはその前駆体を放出し得る化合物の少なくとも1つを含有し、さらに、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に下記一般式〔Ⅱ〕で表されるイラジエーション防止染料を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式〔Ⅰ〕



(式中、Coupは、発色現像主薬酸化体との反応により(Time)→Scを放出し得るカップラー残基を表し、Timeは、Time→ScがCoupから放出された後、Scを放出することが出来るタイミング基を表し、ScはCoup又はTime→Scから放出された後、発色現像主薬酸化体を酸化還元反応またはカップリング反応によりスカベンジし得る発色現像主薬酸化体のスカベンジャーを表し、2は0又は1を表す。)

(DSR化合物)について説明する。該DSR化合物は、一般式〔Ⅰ〕によって表される。

一般式〔Ⅰ〕

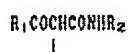


上記一般式〔Ⅰ〕において、Coupは、発色現像主薬酸化体との反応により(Time)→Scを放出し得るカップラー残基を表し、Timeは、Time→ScがCoupから放出された後、Scを放出することができるタイミング基を表し、Scは、Coup又はTime→Scから放出された後、発色現像主薬酸化体を酸化還元反応またはカップリング反応によりスカベンジし得る発色現像主薬酸化体のスカベンジャーを表し、2は0または1を表す。

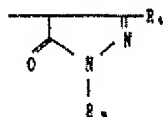
更に一般式〔Ⅰ〕で表される化合物を具体的に説明すると、Coupで表されるカップラー残基は、一般にイエローカップラー残基、マゼンタカップラー残基、シアンカップラー残基、または実質的に面像形成発色色素を生成しないカップラー残基であり、

好ましくは下記一般式〔I a〕ないし〔I h〕で表されるカブラー残基である。

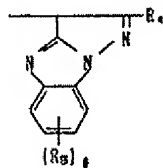
一般式〔I a〕



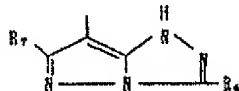
一般式〔I b〕



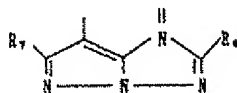
一般式〔I c〕



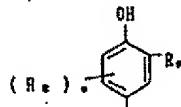
一般式〔I d〕



一般式〔I e〕



一般式〔I f〕



キル基、アリール基を表す。

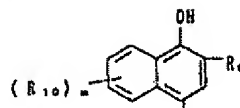
上記一般式〔I f〕において、 R_7 はアシルアミノ基、カルバモイル基、アリールウレイド基を表し、 R_8 はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基を表す。

上記一般式〔I g〕において、 R_9 は一般式〔I f〕と同義であり、 R_{10} はアミノ基、炭酸アミド基、スルホンアミド基、ヒドロキシル基を表す。

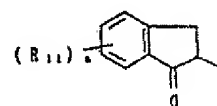
上記一般式〔I h〕において、 R_{11} はニトロ基、アシルアミノ基、コハク酸イミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基を表す。

また、上記一般式中、〔I c〕における l は0ないし3、〔I f〕および〔I h〕における n は0ないし2、〔I g〕における m は0または1の整数を表し、 l 、 n が2以上のとき、各 R_7 、 R_8 及び R_{11} は各々、同一でも異なってもよい。

一般式〔I g〕



一般式〔I h〕



上記一般式〔I a〕において、 R_1 はアルキル基、アリール基、アリールアミノ基を表し、 R_2 はアリール基、アルキル基を表す。

上記一般式〔I b〕において、 R_3 はアルキル基、アリール基を表し、 R_4 は、アルキル基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、アリールウレイド基、アルキルウレイド基を表す。

上記一般式〔I c〕において、 R_4 は一般式〔I b〕の R_4 と同義であり、 R_5 はアシルアミノ基、スルホンアミド基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を表す。

上記一般式〔I d〕および〔I e〕において、 R_7 はアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシ基、アリールウレイド基、アルキルウレイド基を表し、 R_8 はアル

上記各基は、置換基を有するものを含み、好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホンアミド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、置換、無置換のアルキル基、置換、無置換のアルコキシ基、カルボニルオキシ基、アシルアミノ基、置換、無置換のアリール基等の他、いわゆるビス型カブラー、ポリマーカブラーを構成するカブラー部分を含むものが挙げられる。

なお、以下、各基の説明において、置換基の有無を示す「置換、無置換の」の記載を省略して記述するが、それぞれの基には置換基を有するものも含まれる。

上記各一般式における R_1 ないし R_{11} の与える親油性は目的に応じて任意に選ぶことができる。通常の画像形成カブラーの場合、 R_1 ないし R_{10} の炭素原子数の総和は10ないし60が好ましく、更に好ましくは15ないし30である。また、発色現像により生成する色素を、感光材料中において適度に移動することができるようにする場合には、該 R_1 ないし R_{10} の炭素原子数の総和は15以下が好

ましい。

又実質的に画像形成発色色素を生成しないカプラーとは、発色色素を生成しないものの他、発色色素が感光材料から処理液中に流出する、いわゆる流出性色素形成カプラー、処理液中の成分と反応して漂白される、いわゆる漂白性色素形成カプラーなど、現像処理後色像が残らないものを意味し、流出性色素形成カプラーの場合には、 R_1 ないし R_{10} の炭素原子数の総和は15以下が好ましく、更に R_1 ないし R_{10} の置換基として少なくとも一つのカルボキシ基、アリールスルホンアミド基、アルキルスルホンアミド基を有することが好ましい。

前記一般式 (I) において Time で表されるタイミング基は、好ましくは下記一般式 (Ij)、(Ik) または (Ik) で示される。

以下余白

式中、Y、 R_{12} 、 R_{13} は各々前記一般式 (Ii) と同様であり、 R_{14} は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、スルホン基、アルコキシカルボニル基または複素環残基を表し、 R_{15} は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環残基、アルコキシ基、アミノ基、酸アミド基、スルホンアミド基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基またはシアノ基を表す。

また、上記一般式 (Ij) で表されるタイミング基は、前記一般式 (Ii) と同様に、Y が前記一般式 (I) の Coup (カップリング成分) の

活性点に、また、 $\begin{matrix} R_{12} \\ | \\ -C- \\ | \\ R_{13} \end{matrix}$ 基が Sc に結合している。

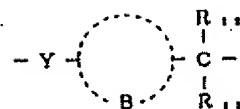
次に分子内求核置換反応により Sc を放出する Time 基としては下記一般式 (Ik) で示されるものがある。

一般式 (Ik)



式中、Nu は電子の豊富な酸素、硫黄または窒

一般式 (Ii)



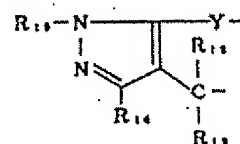
式中、B はベンゼン環またはナフタレン環を完成するのに必要な原子群を表し、Y は $-O-$ 、

$-S-$ または $\begin{matrix} R_{14} \\ | \\ -N- \end{matrix}$ を表し、前記一般式 (I) の Coup (カップリング成分) の活性点に結合する。 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。

上記 $\begin{matrix} R_{12} \\ | \\ -C- \\ | \\ R_{13} \end{matrix}$ 基は Y に対しオルト位またはパラ位

に置換されており、また、他方は前記一般式 (I) の Sc に結合している。

一般式 (Ij)

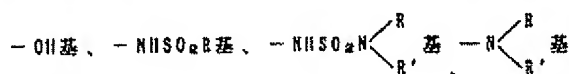


素原子等を有している求核基を表し、前記一般式 (I) の Coup (カップリング成分) の活性点に結合している。E は電子の不十分なカルボニル基、チオカルボニル基、ホスフィニル基またはチオホスフィニル基等を有している求電子基を表す。この求電子基 E は Sc のヘテロ原子と結合しており、D は Nu および E を立体的に関係づけていて、Coup (カップリング成分) から Nu が放出された後、3員環ないし7員環の形成を伴う反応により分子内求核置換を破り、かつそれによって Sc を放出することのできる結合基を表す。

また、Sc で表される発色現像主薬酸化物体のスカベンジャーは酸化還元型のものとカップリング型のものとがある。

一般式 (I) において、Sc が酸化還元反応によって発色現像主薬酸化物体をスカベンジするものである時には、該 Sc は発色現像主薬酸化物体を還元し得る基であり、例えば Angew. Chem. Int. Ed., 17 875-886 (1978), The Theory of the Photographic Process 第4版 (Macmillan 1977)

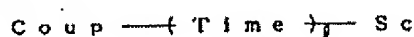
11章、特開昭59-5247号等に記載された還元剤が好ましく、またScは現像時にそれら還元剤を放出できる前駆体であってもよい。具体的には、



(式中、R、R'は水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール基を表す。)を少なくとも2つ有するアリール基、ヘテロ環基が好ましく、中でもアリール基が好ましく、フェニル基が更に好ましい。Scの親油性は、上記一般式(Ia)ないし(Ih)で表されたカプラーと同様に目的に応じて任意に選ばれるが、本発明の効果を最大限に発揮するためにはScの炭素数の総和は6~50、好ましくは6~30、更に好ましくは6~20である。Scがカップリング反応により発色現像主薬酸化体をスカベンジするものである時には、該Scは種々のカプラー残基であることができるが、好ましくは、実質的に画像形成発色色素を生成しないカプラー残基であり、前述の流出性色素形成カプラー、漂白性色素形成カプラー

ー及び反応活性点に非離脱性の置換基を有し色素を形成しないWeissカプラー等を利用することができる。

一般式(I)



の表す具体的化合物としては、例えば英国特許第1540837号明細書、特開昭52-150831号、同57-111536号、同57-111537号、同57-138036号、同60-185950号、同60-203943号、同60-213944号、同60-214358号、同61-53643号、同61-84046号、同61-86751号、同61-102648号、同61-102047号、同61-107245号、同61-113000号、同61-231553号、同61-233741号、同61-236550号、同61-238551号、同61-238057号、同61-240240号、同61-249052号、同62-81038号、同62-205346号、同62-287249号公報等に記載されたものがある。

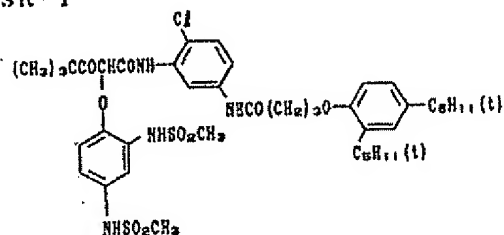
Scとして、酸化還元型スカベンジャーを好ましく用いることができ、この場合には発色現像主

薬酸化体を還元することによって発色現像主薬を再利用することができる。

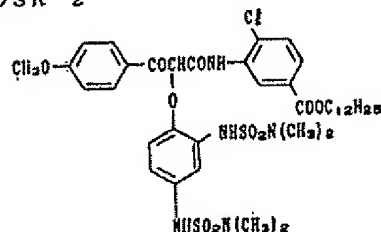
次に上記一般式(I)で表されるDSR化合物を例示するが、本発明は下記例示化合物に限定されるものではない。

以下余白

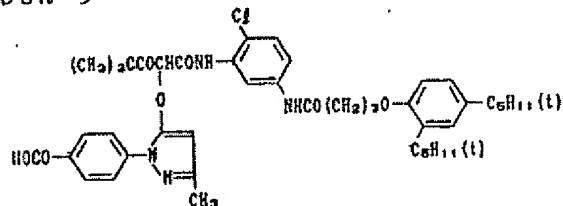
DSR-1



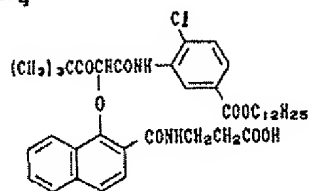
DSR-2



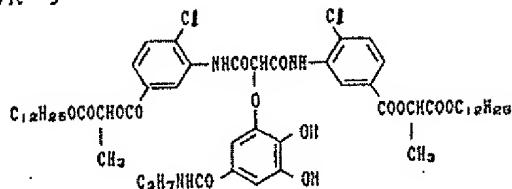
DSR-3



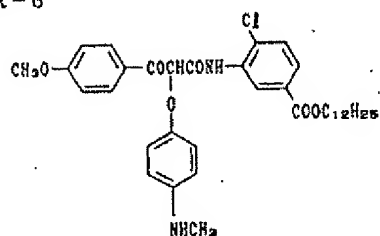
DSR-4



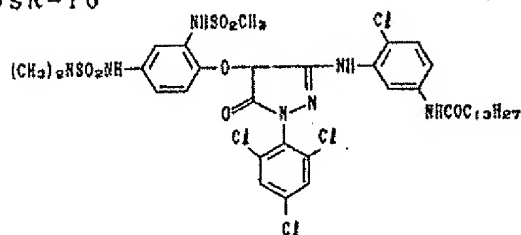
DSR-5



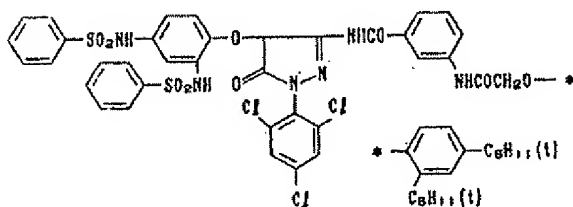
DSR-6



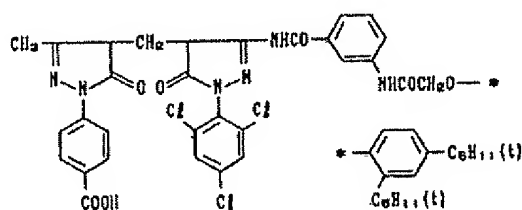
DSR-10



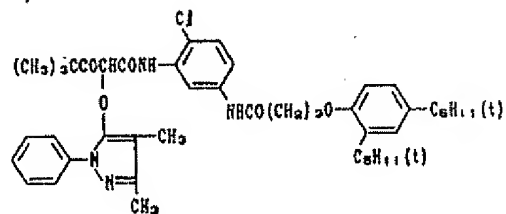
DSR-11



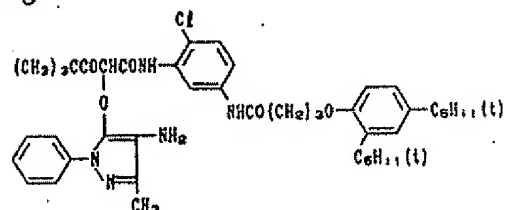
DSR-12



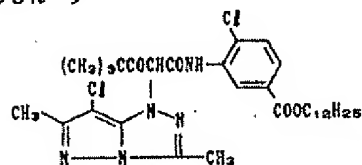
DSR-7



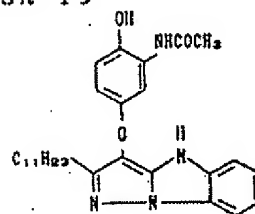
DSR-8



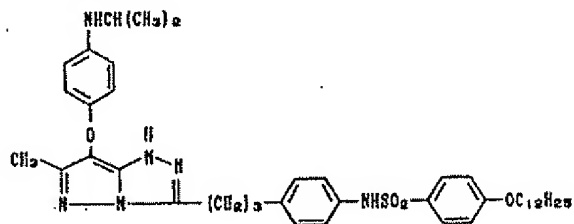
DSR-9



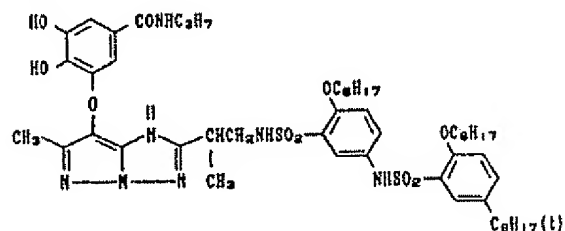
DSR-13



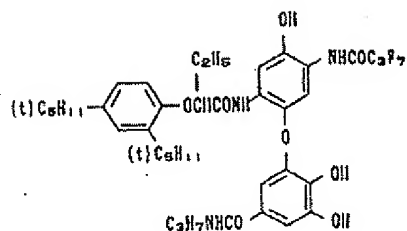
DSR-14



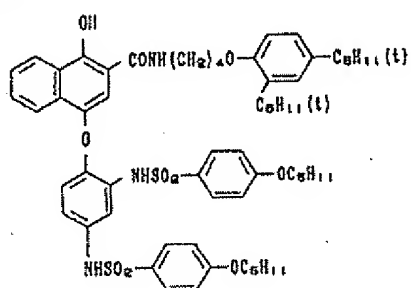
DSR-15



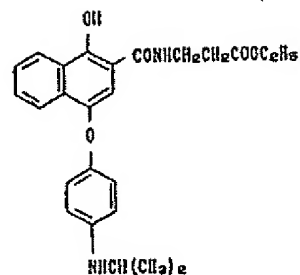
DSR-16



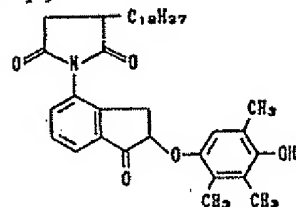
DSR-17



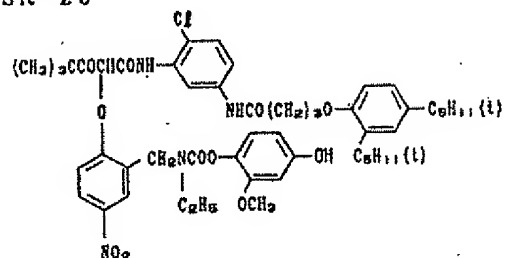
DSR-18



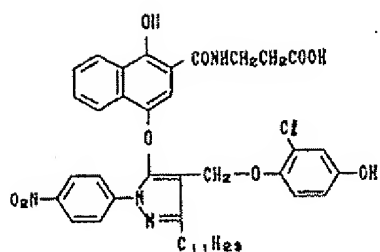
DSR-19



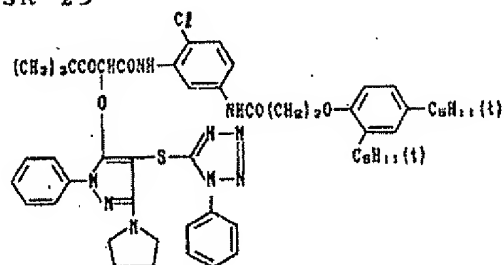
DSR-20



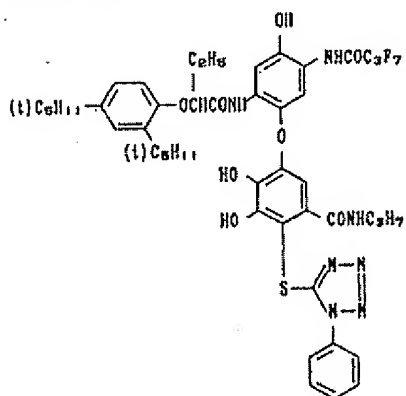
DSR-21



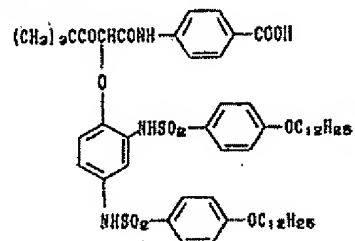
DSR-23



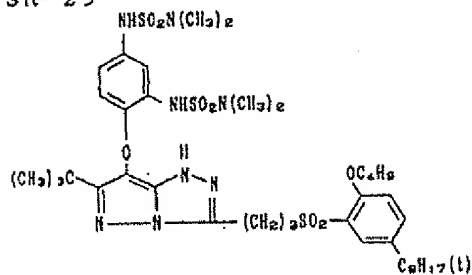
DSR-22



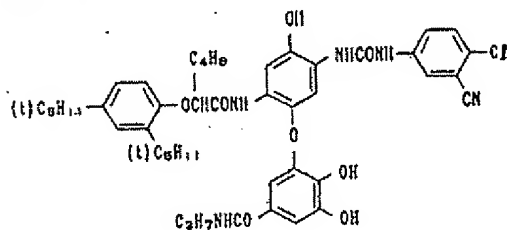
DSR-24



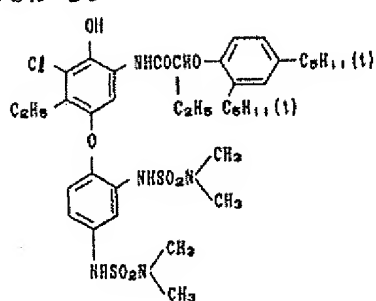
DSR-25



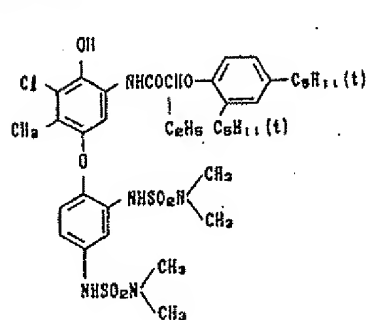
DSR-26



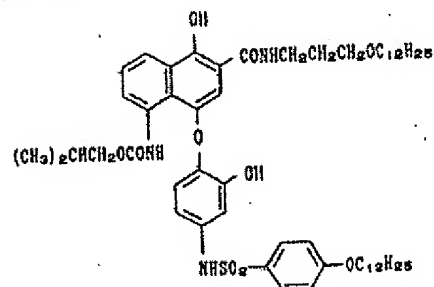
DSR-29



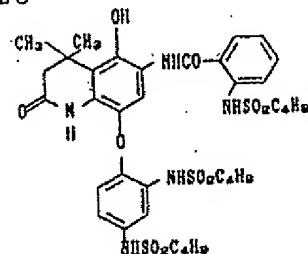
DSR-30



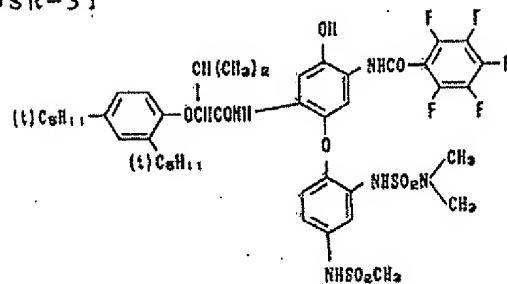
DSR-27



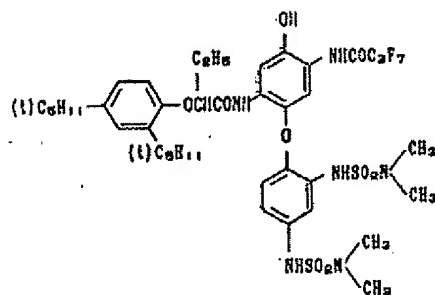
DSR-28



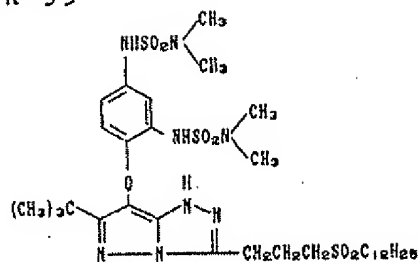
DSR-31



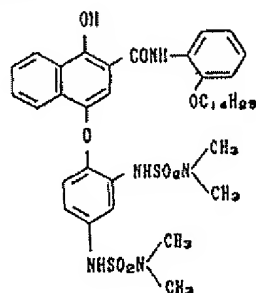
DSR-32



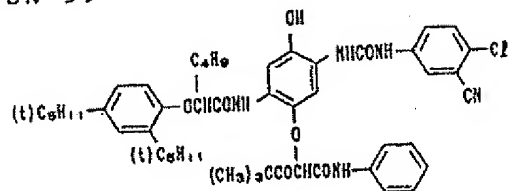
DSR-33



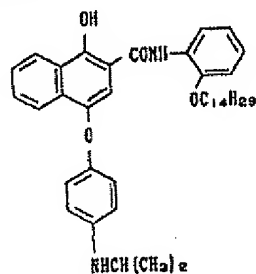
DSR-34



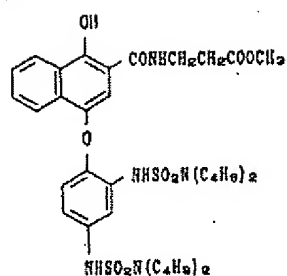
DSR-35



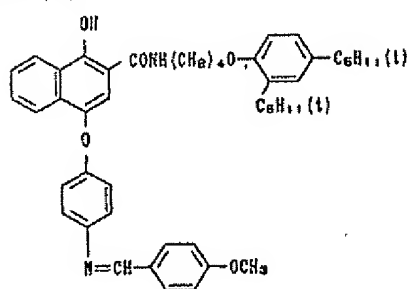
DSR-36



DSR-37



DSR-38

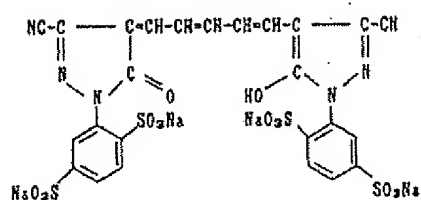


本発明に於いて用いられる一般式〔Ⅱ〕で示される化合物の使用量は好ましくは1mg/ml~30mg/mlの範囲であり、さらに好ましくは2mg/ml~20mg/mlである。使用量が1mg/ml以下では、イラジエーションを防止することができず、鮮鋭性が劣化する。一方、20mg/ml以上では、特に迅速処理に於いては脱色性が不十分であり、色汚染を生じる。

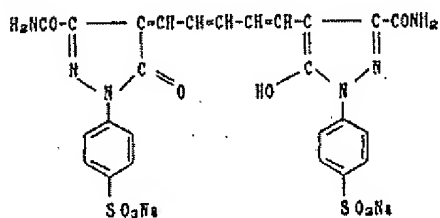
以下に本発明に於いて用いられる一般式〔Ⅱ〕で示されるイラジエーション防止染料（以下、「A I 染料」という。）の具体例を挙げるが、これに限定されるものではない。

以下余白

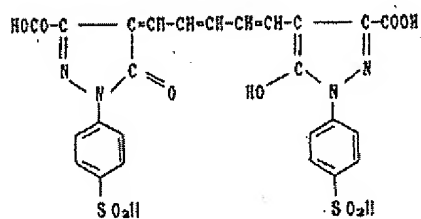
II-1



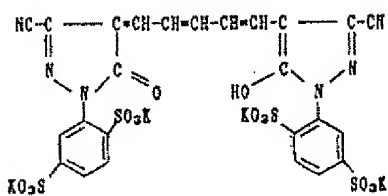
II-2



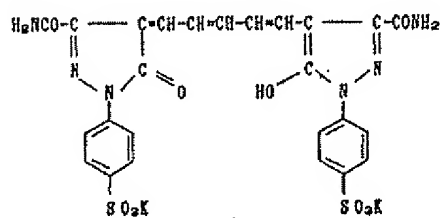
II-3



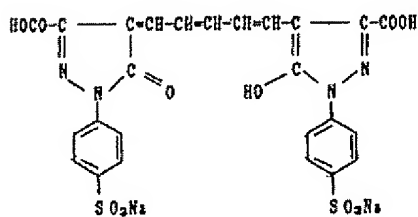
II-7



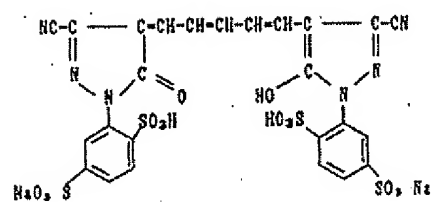
II-8



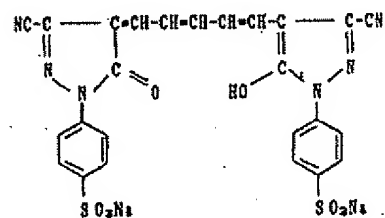
II-9



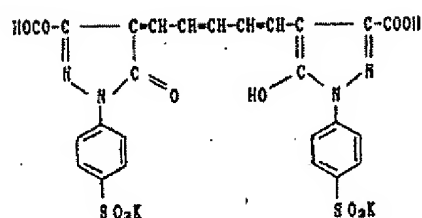
II-4



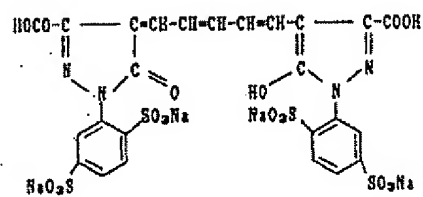
II-5



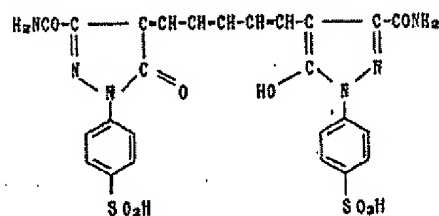
II-6



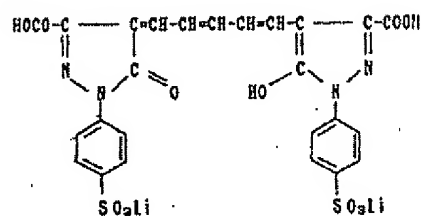
II-10



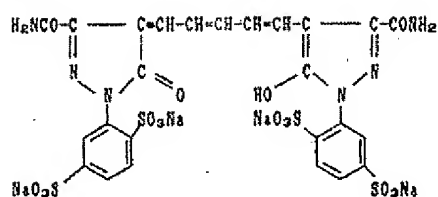
II-11



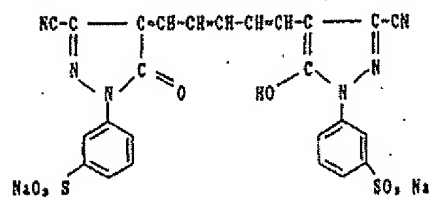
II-12



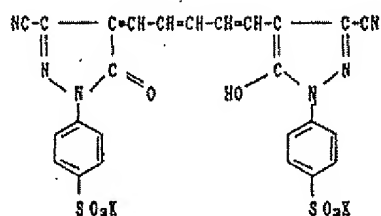
II-13



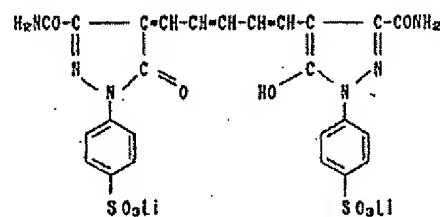
II-16



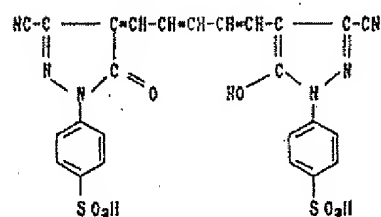
II-14



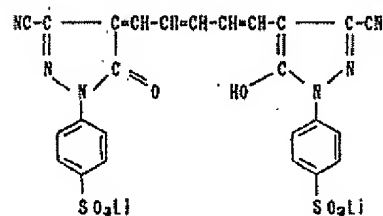
II-17



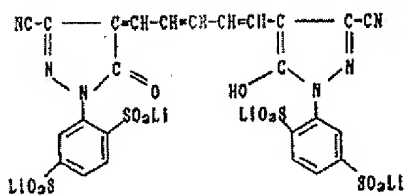
II-15



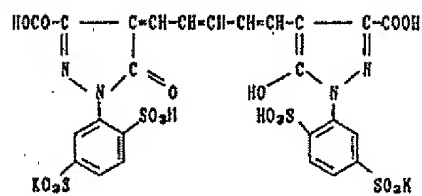
II-18



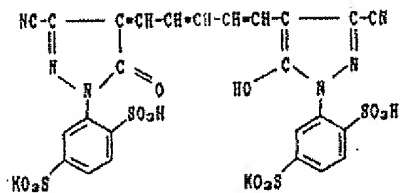
II-19



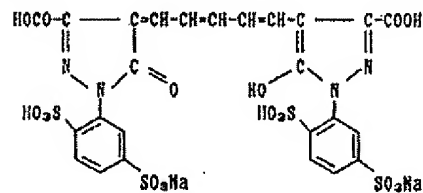
II-22



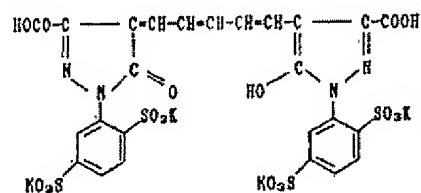
II-20



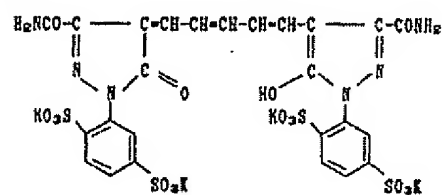
II-23



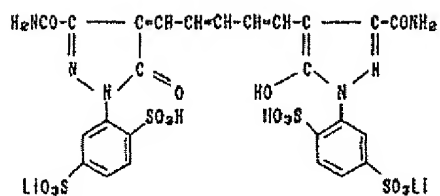
II-21



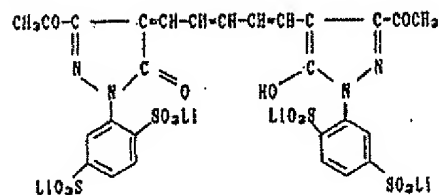
II-24



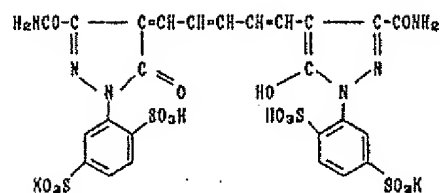
II-25



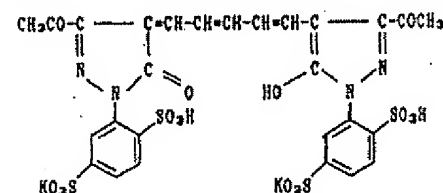
II-28



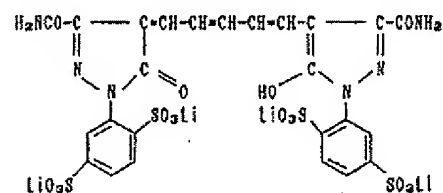
II-26



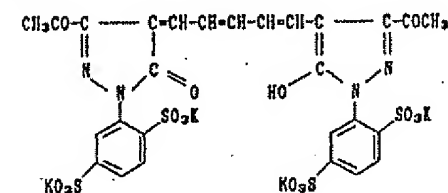
II-29



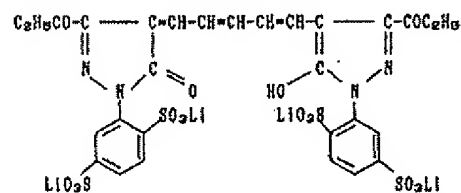
II-27



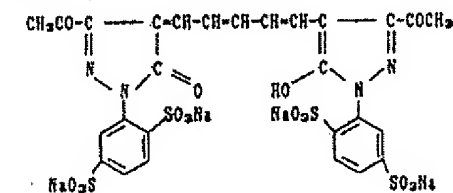
II-30



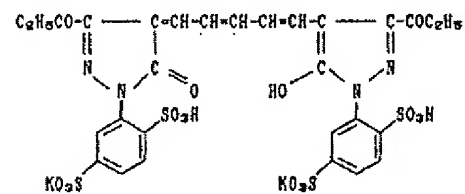
II-31



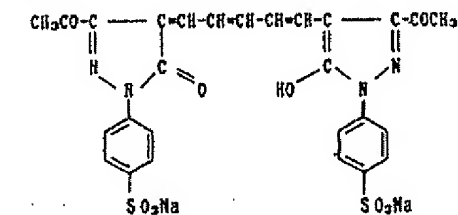
II-34



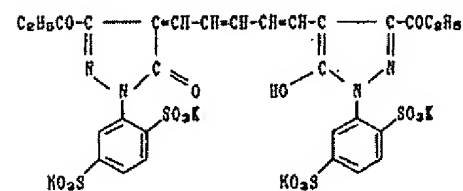
II-32



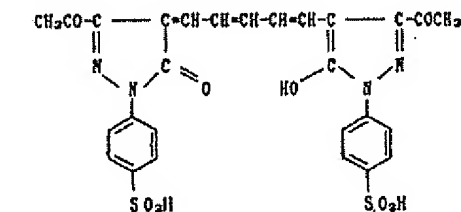
II-35



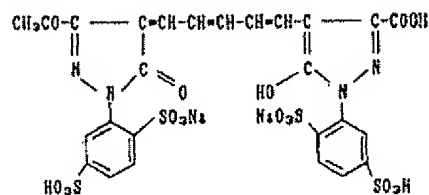
II-33



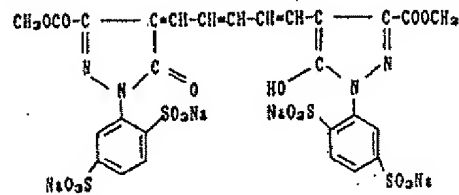
II-36



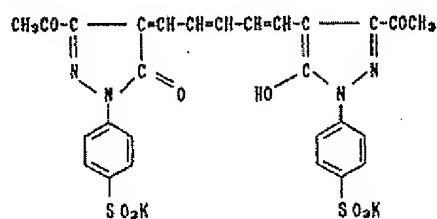
II-37



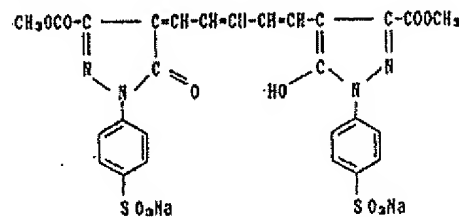
II-40



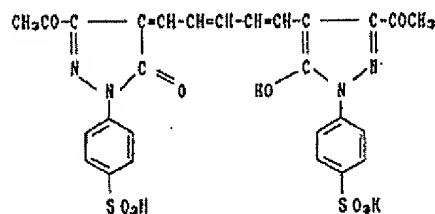
II-38



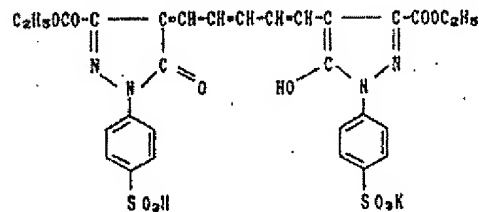
II-41



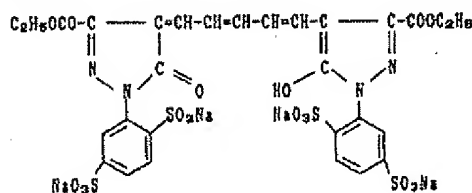
II-39



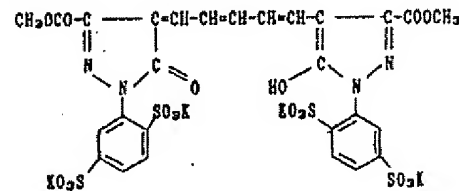
II-42



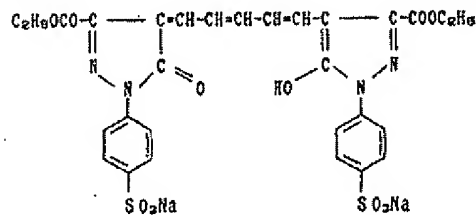
II-43



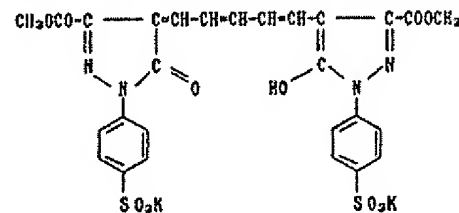
II-46



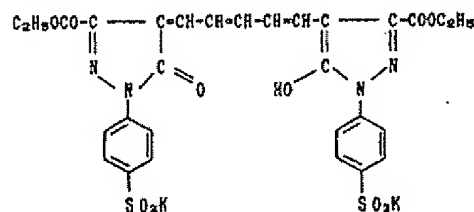
II-44



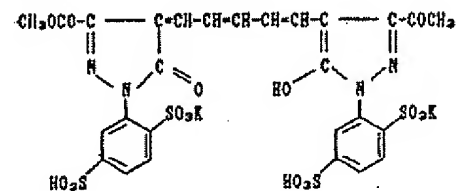
II-47



II-45



II-48



また写真材料の処理時間を短縮することは写真業界にとって重要な課題である。すなわち、写真要素は各ラボラトリーに設けられた自動現像機にてランニング処理することにより行われているが、ユーザーに対するサービス向上の一環として、現像受付日のその日の内に現像処理してユーザーに返還することが要求され、近時では、受付から数時間、数十分で返還することさえも要求されるようになり短時間処理は、納期の短縮という点で強く要請されている。

従来迅速処理を達成させるために発色現像液にベンジルアルコールが用いられている。発色現像液にベンジルアルコールを実質的に含有させないと特性曲線の最高濃度が低下し、現像時間の延長が必要となり迅速性は損なわれる。

従って、経済的および環境汚染改善のために発色現像液に実質的にベンジルアルコールを含まず、かつ、低補充化しても迅速処理が可能であり、かつ写真性能が一定に維持され、かつ色再現性の優れた写真要素の処理方法の出現が強く望まれている。

アミノフェノール系現像剤としては、例えば、 α -アミノフェノール、 p -アミノフェノール、5-アミノ-2-オキシトルエン、2-アミノ-3-オキシトルエン、2-オキシ-3-アミノ-1,4-ジメチルベンゼンなどが含まれる。

特に有用な第1級芳香族アミン系発色現像剤は、 N, N' -ジアルキル- p -フェニレンジアミン系化合物であり、アルキル基及びフェニル基は任意の置換基で置換されていてもよい。その中でも特に有用な化合物例としては、 N, N' -ジエチル- p -フェニレンジアミン塩酸塩、 N -メチル- p -フェニレンジアミン塩酸塩、 N, N' -ジメチル- p -フェニレンジアミン塩酸塩、2-アミノ-5-(N -エチル- N -ドデシルアミノ)-トルエン、 N -エチル- N - β -メタンスルホンアミドエチル-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩、 N -エチル- N - β -ヒドロキシエチルアミノアニリン、4-アミノ-3-メチル- N, N' -ジエチルアニリン、4-アミノ- N -(2-メトキシエチル)- N -エチル-3-メチルア

ミンが現状である。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、実質的にベンジルアルコールを含まない発色現像液を用いて現像処理しても上記要求を満たすことができる。

上記実質的にベンジルアルコールを含まないとは、発色現像液1ℓ当たり、ベンジルアルコールが2ml以下のことをいう。2ml以下であれば環境汚染の点でほとんど問題にならない。

本発明において発色現像液に使用される発色現像主薬は、種々のカラー写真プロセスにおいて広範囲に使用されている公知のものが包含される。

これらの現像剤はアミノフェノール系及び p -フェニレンジアミン系誘導体が含まれる。これらの化合物は遊離状態より安定のため一般に塩の形、例えば塩酸塩または硫酸塩の形で使用される。また、これらの化合物は一般に発色現像剤液1ℓについて約0.1g～約30gの濃度好ましくは発色現像剤液1ℓについて約1g～約15gの濃度で使用する。

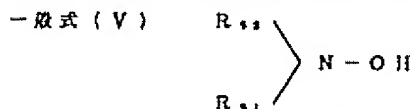
ニリン- p -トルエンスルホネートなどを挙げることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料の処理に適用される発色現像液には、前記の第1級芳香族アミン系発色現像剤に加えて既知の現像液成分化合物を添加することができる。

例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ剤、アルカリ金属チオシアン酸塩、アルカリ金属ハロゲン化物、水軟化剤及び濃厚化剤などを任意に含有せしめることができる。

発色現像液中には、保恒剤として、亜硫酸塩及びヒドロキシルアミン系化合物が用いられる。

ヒドロキシルアミン系化合物としては、一般式(V)で示される化合物の硫酸塩が好ましい。

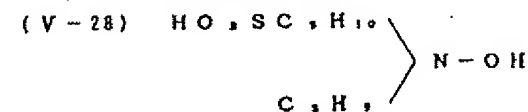
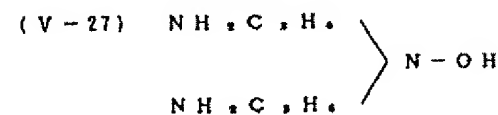
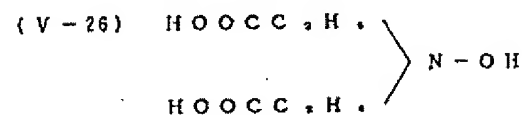
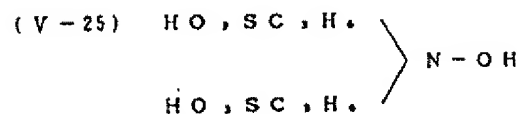
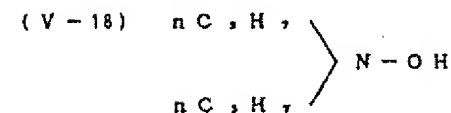
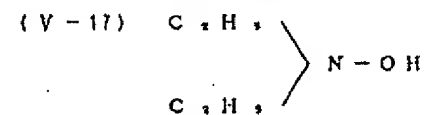
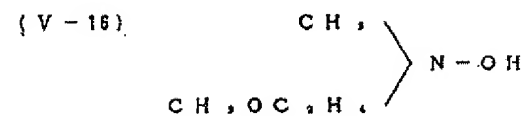
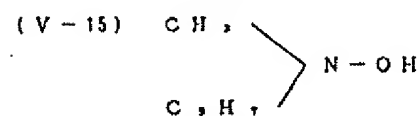
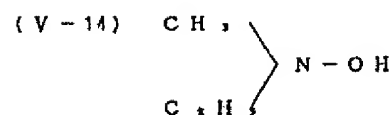
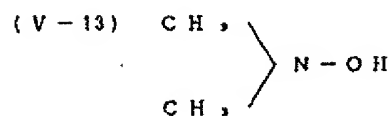
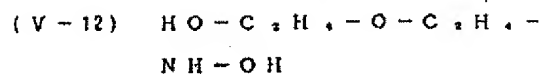
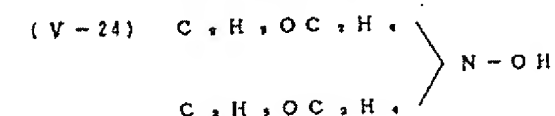
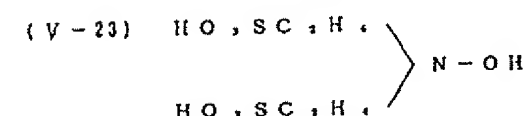
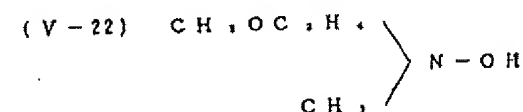
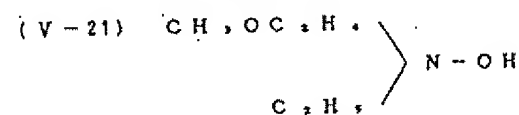
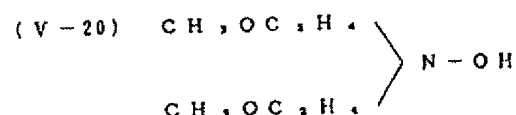
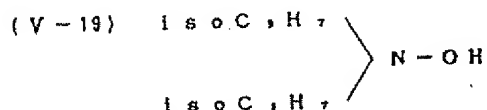
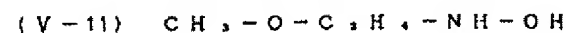
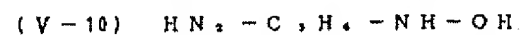
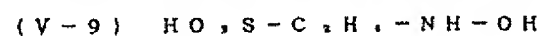
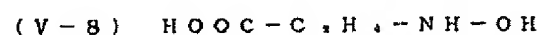
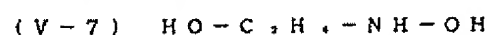
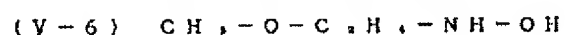
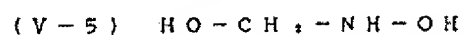
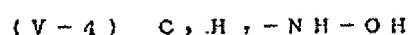
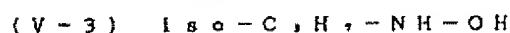
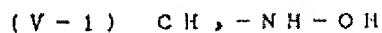


(式中 R_{11} 及び R_{12} は水素又は置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキル基を表す。ただし

R₁とR₂が同時に水素をとることはない。))

置換基としては、スルホン酸基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基等)、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられ、これらについては例えば米国特許3,287,125号、同3,293,034号、同3,287,124号等に記載のヒドロキシルアミン類が挙げられる。

以下に、一般式(V)で示される好ましい具体的化合物を示す。



発色現像液のpH値は、通常は7以上、最も一般的には約10乃至13である。

本発明における発色現像処理は30℃以上、90秒以下で行われるが、好ましくは33℃以上、80秒以下、最も好ましくは35℃以上、70秒以下で処理することであり、30℃以上、90秒を超える処理を行

うときにはカブリ濃度の点で満足できるものでなく、また処理安定性の点でも劣る。処理温度は短時間に現像を終了させるために上昇させるものであり、30℃以上、50℃以下であれば高い方が短時間処理が可能となるが、特に好ましくは33℃以上、48℃以下であり、最も好ましくは35℃以上、43℃以下で処理することである。

〔実施例〕

以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明はこれらに限定されない。

実施例 1

ポリエチレンをラミネートした紙支持体（酸化チタン含有量 2.7g/m²）上に、下記の各層を支持体面より順次塗設し、ハロゲン化銀カラー写真感光材料試料№1～№11を作成した。

層1…… 1.2g/m²のゼラチン、0.32g/m²（銀換算、以下同じ）の青感性塩化銀乳剤（塩化銀含有率99.3モル%）、0.50g/m²のジオクチルフタレートに溶解した0.80g/m²のイエローカブ

層7…… 0.50g/m²のゼラチンを含有する層。

なお、硬膜剤として、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウムを層2、4及び7中に、それぞれゼラチン1g当り0.017gになるように添加した。

以下余白

ラー（Y-1）を含有する層。

層2…… 0.7g/m²のゼラチンからなる中間層。

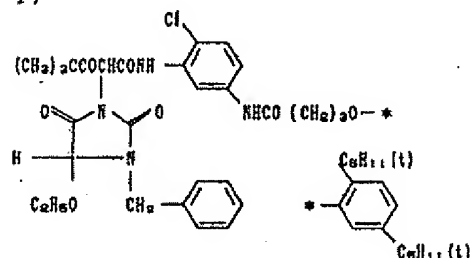
層3…… 1.25g/m²のゼラチン、0.22g/m²の緑感性塩化銀乳剤（塩化銀含有率99.5モル%）、0.30g/m²のジオクチルフタレートに溶解した0.62g/m²のマゼンタカブラー（M-1）を含有する層。

層4…… 1.2g/m²のゼラチンからなる中間層。

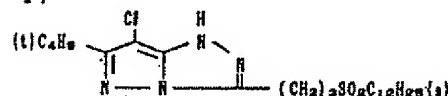
層5…… 1.40g/m²のゼラチン、0.20g/m²の赤感性塩化銀乳剤（塩化銀含有率99.7モル%）、0.20g/m²のジオクチルフタレートに溶解した0.9ミリモル/m²の表-1に示すシアンカブラー及び0.015g/m²の表-1に示すAI染料を含有する層。

層6…… 1.0g/m²のゼラチン及び0.20g/m²のジオクチルフタレートに溶解した0.30g/m²の紫外線吸収剤（UV-1）を含有する層。

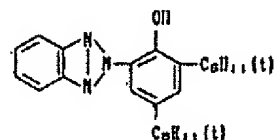
(Y-1)



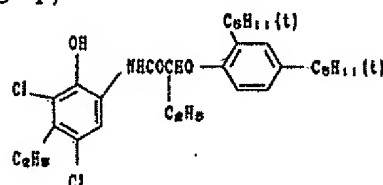
(M-1)



(UV-1)



(CC-1)



上記感光材料試料版1~11各々を光学ウエッジを通して露光後、次の工程で処理した。

処理工程 (35℃)

発色現像	45秒
漂白定着	45秒
安定化	1分30秒
乾燥	60~80℃ 2分

各処理液の組成は下記の通りである。

発色現像液 (1ℓ 当り)

純水	800ml
エチレングリコール	10ml
N, N-ジエチルヒドロキシルアミン	2ml
塩化カリウム	2g
亜硫酸カリウム	0.2g
N-エチル-N-β-メタンスルホンアミド	
エチル-3-メチル-4-アミノアニリン	
硫酸塩	5g
テトラポリリン酸ナトリウム	2g
炭酸カリウム	30g
純水を加えてpH=10.08に調整する。	

漂白定着液

純水	800ml
エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)	
アンモニウム	65g
エチレンジアミン四酢酸-2-ナトリウム	5g
チオ硫酸アンモニウム	85g
亜硫酸水素ナトリウム	10g
メタ重亜硫酸ナトリウム	2g
塩化ナトリウム	10g
硫酸ヒドロキシルアミン	2g
純水を加えて1ℓとし、希硫酸にてpH=5.7に調整する。	

安定化液

純水	800ml
5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	1g
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-	
ジホスホン酸	2g
水を加えて1ℓとし、硫酸又は水酸化カリウムにてpH=7.0に調整する。	

上記処理後の各試料についてセンシトメトリーを用い赤感性乳剤層のカブリを求めた。

又、各試料についてMTF測定用ウエッジを通して露光し、前記と同様の工程により処理を行った。

上記処理後の各試料について赤感光性ハロゲン化銀乳剤層のMTF (Modulation Transfer Function) をマイクロデンストメーターで求め、空間周波数が5本/mmでのMTF値を比較した。なお、MTFによる画像の鮮鋭性の判定は当業者間では周知のことであるが、「The theory of the photographic process 3rd edition」に記載がある。

又、各試料の色再現性を目視評価により確認した。即ち、カラーネガフィルム〔コニカカラーGX-100:コニカ株式会社製〕にカメラ〔コニカFT-1 MOTOR:コニカ株式会社製〕を用いてマクベス社製カラーチェッカーを撮影した。続いて、カラーネガ現像処理〔CNK-4:コニカ株式会社製〕を行い、得られたネガ像をサクラカラーブ

リンターCL-P2000〔コニカ株式会社製〕を用いて上記各試料に82mm×117mmの大きさにプリントし、前記と同様の処理を施し、実技プリントを得た。プリントの際のプリンター条件は、カラーチェッカー上の灰色がプリント上で灰色になるように各試料毎に設定を行った。

得られた実技プリントについて色再現性を目視にて観察した。以上の結果を表-1に示す。

以下余白

表 - 1

試料No.	A I 染料	シアンカプラー	カブリ	MTF(%)	色再現性	備 考
1	無し	CC-1	0.07	24	×	比較例
2	無し	DSR-30	0.05	28	○	"
3	無し	DSR-44	0.05	29	○	"
4	II-30	CC-1	0.10	58	×	"
5	II-30	DSR-30	0.06	66	○	本発明
6	II-7	DSR-31	0.05	65	○	"
7	II-37	DSR-28	0.06	63	○	"
8	II-41	DSR-10	0.06	67	○	"
9	II-30	DSR-29	0.05	68	○	"
10	II-6	DSR-22	0.06	65	○	"
11	II-30	DSR-26	0.05	64	○	"

表-1からも明らかなように、本発明外のカプラーを用いた試料1に対し、シアンカプラーを本発明のDSR化合物に変えた試料2及び3は良好な色再現性を有しているが、MTFの値から明らか

なように鮮鋭性が不十分である。

一方、本発明のA I染料を添加した試料4は高い鮮鋭性が得られるものの色再現性が不十分であり、またカブリが増加するという欠点がある。

これに対し、本発明のA I染料と本発明のDSR化合物を使用した試料5~11は何れも色再現性が良好であり、また鮮鋭性も高く、かつカブリも少ない。

〔発明の効果〕

本発明の感光材料は、色再現性が良好であって、かつカブリが少なく、鮮鋭性も高い。

出 願 人 : コニカ株式会社
代 理 人 : 岩 間 芳 雄